





INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C07D 249/20, C07F 9/6518, C07D 405/12, 409/12, C07F 9/6558, A01N 43/653, 57/24, 47/06

A1

- WO 95/22532 (11) Internationale Veröffentlichungsnummer:
- (43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

24. August 1995 (24.08.95)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP95/00466

(22) Internationales Anmeldedatum: 9. Februar 1995 (09.02.95)

(30) Prioritätsdaten:

P 44 05 614.1

22. Februar 1994 (22.02.94)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LINKER, Karl-Heinz [DE/DE]; Albert-Schweitzer-Strasse 3, D-51377 Leverkusen (DE). FINDEISEN, Kurt [DE/DE]; Dünfelder Strasse 28, D-51375 Leverkusen (DE). HAAS, Wilhelm [DE/DE]; Schürgespfad 19, D-50259 Pulheim (DE). SCHALLNER, Otto [DE/DE]; Noldeweg 22, D-40789 Monheim (DE). WROBLOWSKY, Heinz-Jürgen [DE/DE]; Virneburgstrasse 73, D-40764 Langenfeld (DE). DOLLINGER, Markus [DE/DE]; Burscheider Strasse 154b, D-51381 Leverkusen (DE). SANTEL, Hans-Joachim [DE/DE]; Grünstrasse 9a, D-51371 Leverkusen (DE).

- (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE-SELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten: AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU. JP. KR. KZ, LK, NO, NZ, PL, RO, RU, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

- (54) Title: SUBSTITUTED TRIAZOLINONES AND THEIR USE AS HERBICIDES
- (54) Bezeichnung: SUBSTITUIERTE TRIAZOLINONE UND IHRE VERWENDUNG ALS HERBIZIDE
- (57) Abstract

New substituted triazolinones have the general formula (I), in which Q stands for oxygen or sulphur, R1 stands for halogen alkyl, R3 stands for hydrogen or halogen, R4 stands for cyano or nitro, R2 stands for hydrogen or various substituents and R5 stands for various substituents. Also disclosed are methods for producing these triazolinones and their use as herbicides.

(I)

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft neue substituierte Triazolinone der allgemeinen Formel (I), in welcher O für Sauerstoff oder Schwefel, R¹ für Halogenalkyl, R³ für Wasserstoff oder Halogen, R⁴ für Cyano oder Nitro, R² für Wasserstoff oder verschiedene Substituenten und R5 für verschiedene Substituenten stehen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Herbizide.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
ΑŪ	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger ·
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungam	NZ	Neuseeland
ВJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JР	Japan	RO	Rumānien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

SUBSTITUIERTE TRIAZOLINONE UND IHRE VERWENDUNG ALS HERBIZIDE

Die Erfindung betrifft neue substituierte Triazolinone, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Herbizide.

Es ist bekannt, daß bestimmte substituierte Triazolinone, wie beispielsweise die Verbindung 2-(4-Cyano-2,5-difluor-phenyl)-5-methyl-4-propargyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on, herbizide Eigenschaften aufweisen (vgl. EP-A 370332).

Die Wirkung dieser bekannten Verbindungen ist jedoch nicht in allen Belangen zufriedenstellend.

10 Es wurden nun die neuen substituierten Triazolinone der allgemeinen Formel (I) gefunden

in welcher

- Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,
- 15 R¹ für Halogenalkyl steht,
 - R² für Wasserstoff, Amino, Cyano, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Halogenalkyl, Halogenalkenyl, Halogenalkinyl, Alkoxyalkyl, Alkylidenimino oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl steht,
 - R³ für Wasserstoff oder Halogen steht,
- 20 R⁴ für Cyano oder Nitro steht, und

10

15

R⁵ für Isocyano, Thiocyanato, Sulfo, Halogensulfonyl, Alkylaminooxy, Dial-kylaminooxy, Alkylidenaminooxy, Cycloalkylidenaminooxy, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkenyloxy oder Heterocyclyloxy, oder für eine der nachstehenden über Stickstoff oder Sauerstoff gebundenen Gruppierungen steht

-NR 6 R 7 , -N=CR 8 R 9 , -O-CO-R 10 , -O-CS-R 10 , -O-CHR 11 -P(O)(OR 12) $_2$, wobei

- R⁶ für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl oder Alkinyl, oder für die Gruppierung -CO-R¹³ steht, worin
- R¹³ für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen oder Alkoxy substituiertes Alkyl oder Alkoxy, für Amino, Alkylamino oder Dialkylamino, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Aryl, Arylalkyl oder Heterocyclylalkyl steht,
- R⁷ für die Gruppierung -(CO)_n-R¹³ steht, worin
 - R¹³ die oben angegebene Bedeutung hat und
 - n für die Zahlen 1 oder 2 steht,
- R⁸ für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy steht,
- 20 R⁹ für Alkoxy, Alkylamino oder Dialkylamino steht,
 - R¹⁰ für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, für Alkoxy, für Alkylamino, für Dialkylamino oder für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,
- R¹¹ für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl oder
 Cycloalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl oder
 Heterocyclyl steht, und

R¹² für Alkyl steht.

Weiterhin wurde gefunden, daß man die neuen substituierten Triazolinone der allgemeinen Formel (I) erhält, wenn man

(a) Aminoaryltriazolinone der allgemeinen Formel (II)

$$\begin{array}{c|c}
R^4 & Q \\
\hline
 & N - R^2 \\
R^3 & N = R^1
\end{array}$$
(II)

in welcher

Q, R¹, R², R³, R⁴ und R⁶ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Säurehalogeniden der allgemeinen Formel (III)

$$X^{1}$$
-(CO)_n-R¹³ (III)

10 in welcher

n und R¹³ die oben angegebene Bedeutung haben und

X¹ für Halogen steht,

oder mit Orthoestern der allgemeinen Formel (IV)

$$R^8$$
-C(OR⁹)₃ (IV)

15 in welcher

R⁸ und R⁹ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

oder wenn man

(b) Hydroxyaryltriazolinone der allgemeinen Formel (V)

in welcher

5 Q, R¹, R², R³ und R⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Säurehalogeniden der allgemeinen Formel (VI)

$$X^2$$
-CO- R^{10} (VI)

in welcher

R¹⁰ die oben angegebene Bedeutung hat und

10 X² für Halogen steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder wenn man

(c) Halogenaryltriazolinone der allgemeinen Formel (VII)

in welcher

Q, R¹, R², R³ und R⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben und

X³ für Halogen steht,

mit Hydroxyalkylphosphonsäureestern der allgemeinen Formel (VIII)

 $HO-CHR^{11}-P(O)(OR^{12})_2 \qquad (VIII)$

in welcher

5

15

R¹¹ und R¹² die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

10 Schließlich wurde gefunden, daß die neuen substituierten Triazolinone der allgemeinen Formel (I) interessante herbizide Eigenschaften besitzen.

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen substituierten Triazolinone der allgemeinen Formel (I) eine erheblich bessere herbizide Wirksamkeit gegenüber Problemunkräutern im Vergleich mit den aus dem Stand der Technik bekannten substituierten Triazolinonen, wie beispielsweise die Verbindung 2-(4-Cyano-2,5-difluor-phenyl)-5-methyl-4-propargyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on.

Gegenstand der Erfindung sind vorzugsweise Verbindungen der Formel (I), in welcher

- Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,
- 20 R¹ für geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen - insbesondere Fluor, Chlor, Brom oder Iod - steht,
- R² für Wasserstoff, Amino, Cyano, für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes 25 Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, für geradketti-

10

ges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen - insbesondere Fluor, Chlor, Brom oder Iod -, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkenyl oder Halogenalkinyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 11 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen - insbesondere Fluor, Chlor, Brom oder Iod -, für geradkettiges oder verzweigtes Alkoxyalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen, für geradkettiges oder verzweigtes Alkylidenimino mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder für jeweils gegebenenfalls im Cycloalkylteil einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen - insbesondere Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod - substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 8 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil steht,

- 15 R³ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom oder Iod steht,
 - R⁴ für Cyano oder Nitro steht, und
- für Isocyano, Thiocyanato, Sulfo, Halogensulfonyl, C₁-C₆-Alkylaminooxy, Di(C₁-C₄-alkyl)-aminooxy, C₁-C₆-Alkylidenaminooxy oder C₅-C₆-Cyclo-alkylidenaminooxy, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substitutiertes C₅-C₆-Cycloalkenyloxy, Perhydrofuranyloxy oder Perhydropyranyloxy, oder für eine der nachstehenden über Stickstoff oder Sauerstoff gebundenen Gruppierungen steht

-NR⁶R⁷ , -N=CR⁸R⁹ , -O-CO-R¹⁰ , -O-CS-R¹⁰ , -O-CHR¹¹-P(O)(OR¹²)₂ , wobei

- 25 R⁶ für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Alkyl, Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils bis zu 6 Kohlenstoffatomen oder für die Gruppierung -CO-R¹³ steht, worin
 - R¹³ für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für Amino, für Alkylamino oder Dialkylamino mit jeweils 1 bis 6 Kohlen-

stoffatomen in den Alkylteilen, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₄-alkyl, Phenyl, Naphthyl, Phenyl-C₁-C₄-alkyl, Furyl, Thienyl oder Pyridyl steht, wobei jeweils als Substituenten in Frage kommen:
Halogen, Cyano, Nitro, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 his 4 Kohlenstoffatomen jeweils geradkettiges

Halogen, Cyano, Nitro, Jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkoxycarbonyl oder Alkoximinoalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen sowie gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl oder Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen substituiertes Phenyl;

R⁷ für die Gruppierung -(CO)_n-R¹³ steht, worin

R¹³ die oben als bevorzugt angegebene Bedeutung hat und n für die Zahlen 1 oder 2 steht,

R⁸ für Wasserstoff oder für Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

R⁹ für Alkoxy, Alkylamino oder Dialkylamino, jeweils mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen steht,

R¹⁰ für gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Alkyl
30 mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für Alkoxy oder Alkylamino oder
Dialkylamino mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den
Alkylgruppen oder für gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht,

10

15

20

wobei die oben unter R⁶ als bevorzugt angegebenen Phenylsubstituenten auch hier vorzugsweise in Frage kommen,

- R¹¹ für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Naphthyl, Furyl, Thienyl oder Pyridyl steht, wobei auch hier die oben unter R⁶ als bevorzugt angegebenen Phenylsubstituenten vorzugsweise in Frage kommen und
- R¹² für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht.
- 10 Die Erfindung betrifft insbesondere Verbindungen der Formel (I), in welcher
 - Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,
 - R¹ für geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen - insbesondere Fluor, Chlor, Brom oder Iod - steht,
- R^2 15 für Wasserstoff, Amino, Cyano, für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 3 bis 4 Kohlenstoffatomen, für geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen - insbesondere Fluor 20 oder Chlor -, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkenyl oder Halogenalkinyl mit jeweils 3 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen - insbesondere Fluor oder Chlor -, für geradkettiges oder verzweigtes Alkoxyalkyl mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen, für geradkettiges oder ver-25 zweigtes Alkylidenimino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder für jeweils gegebenenfalls im Cycloalkylteil einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen - insbesondere Fluor oder Chlor - substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil und gegebenenfalls 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im geradketti-30 gen oder verzweigten Alkylteil steht,

- R³ für Wasserstoff, Fluor oder Chlor steht,
- R⁴ für Cyano oder Nitro steht, und
- für Isocyano, Thiocyanato, Sulfo, Chlorsulfonyl, C₁-C₄-Alkyl-aminooxy, Di-(C₁-C₃-alkyl)-aminooxy, C₁-C₄-Alkyliden-aminooxy, C₅-C₆-Cycloalkylidenaminooxy, C₅-C₆-Cycloalkenyloxy, Tetrahydrofuranyloxy, Perhydropyranyloxy, oder für eine der nachstehenden über Stickstoff oder Sauerstoff gebundenen Gruppierungen steht

-NR 6 R 7 , -N=CR 8 R 9 , -O-CO-R 10 , -O-CS-R 10 , -O-CHR 11 -P(O)(OR 12) $_2$, wobei

R⁶ für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Fluor substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder die Gruppierung -CO-R¹³ steht, worin

R¹³ für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, für Amino, für Alkylamino oder Dialkylamino mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den Alkylteilen, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropylmethyl, Cyclopentylmethyl, Cyclohexylmethyl, Phenyl, Benzyl, Phenylethyl, Furyl, Thienyl oder Pyridyl steht, wobei jeweils als Substituenten in Frage kommen:

Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen - insbesondere Fluor- und/oder Chloratomen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkoxycarbonyl oder Alkoximinoalkyl mit jeweils

15

10

5

20

25

20

1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen sowie gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl oder Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen -insbesondere Fluor- und/oder Chloratomen substituiertes Phenyl;

- 10 R⁷ für die Gruppierung -(CO)_n-R¹³ steht, worin
 - R¹³ die oben als insbesondere bevorzugt angegebene Bedeutung hat und
 - n für die Zahlen 1 oder 2 steht,
- R⁸ für Wasserstoff oder für Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4
 Kohlenstoffatomen steht,
 - R⁹ für Alkoxy, Alkylamino oder Dialkylamino mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen steht,
 - R¹⁰ für gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, für Alkoxy oder Alkylamino oder Dialkylamino, mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen oder für gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht, wobei die oben unter R⁶ als insbesondere bevorzugt angegebenen Phenylsubstituenten auch hier vorzugsweise in Frage kommen,
- R¹¹ für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes
 25 Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl mit 3 bis 6
 Kohlenstoffatomen oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes
 Phenyl, Naphthyl, Furyl, Thienyl oder Pyridyl steht, wobei auch hier
 die oben unter R⁶ als besonders bevorzugt angegebenen Phenylsubstituenten vorzugsweise in Frage kommen und

10

15

R¹² für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht.

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen angegebenen Restedefinitionen gelten sowohl für die Endprodukte der Formel (I) als auch entsprechend für die jeweils zu Herstellung benötigten Ausgangsstoffe bzw. Zwischenprodukte.

Diese Restedefinitionen können untereinander, also auch zwischen den angegebenen Bereichen bevorzugter Verbindungen, beliebig kombiniert werden.

Verwendet man für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) beispielsweise 2-(5-Amino-4-cyano-2-fluor-phenyl)-5-difluormethyl-4-methyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on und Dichloracetylchlorid als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Formelschema skizziert werden:

Verwendet man für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) beispielsweise 2-(2-Chlor-4-cyano-5-hydroxy-phenyl)-4-ethyl-5-trifluormethyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-thion und Chlorameisensäure-ethylester als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Formelschema skizziert werden:

NC
$$C_2H_5$$
 C_2H_5 C_3

10

20

Verwendet man zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) beispielsweise 2-(2,5-Difluor-4-nitro-phenyl)-5-dichlormethyl-4-difluormethyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on und Hydroxymethan-phosphonsäure-diethylester als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Formelschema skizziert werden:

$$O_{2}N \downarrow O \\ N = CHCl_{2} + HO-CH_{2}-P(O)(OC_{2}H_{5})_{2}$$

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Aminoaryltriazolinone sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In der Formel (II) haben Q, R¹, R², R³, R⁴ und R⁶ vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für Q, R¹, R², R³, R⁴ und R⁶ angegeben wurden.

Die Ausgangsstoffe der Formel (II) sind noch nicht aus der Literatur bekannt; sie sind jedoch Gegenstand älterer, noch nicht vorveröffentlichter Patentanmeldungen.

Man erhält die Aminoaryltriazolinone der allgemeinen Formel (II), wenn man Halogenaryltriazolinone der allgemeinen Formel (VIII) - oben - mit Ammoniak gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Dimethylsulfoxid, bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C umsetzt (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) weiter gegebenenfalls als Ausgangsstoffe zu verwendenden Säurehalogenide sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In der Formel (II) haben n und R¹³ vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für n und R¹³ angegeben wurden;

X¹ steht vorzugsweise für Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere für Chlor.

Die Ausgangsstoffe der Formel (III) sind bekannte organische Synthesechemikalien.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) gegebenenfalls weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden Orthoester sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In der Formel (IV) haben R⁸ und R⁹ vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für R⁸ und R⁹ angegeben wurden.

Die Ausgangsstoffe der Formel (IV) sind bekannte organische Synthesechemikalien.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Hydroxyaryltriazolinone sind durch die Formel (V) allgemein definiert. In der Formel (V) haben Q, R¹, R², R³ und R⁴ vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für Q, R¹, R², R³ und R⁴ angegeben wurden.

Die Ausgangsstoffe der Formel (V) sind noch nicht aus der Literatur bekannt; sie sind jedoch Gegenstand einer älteren, nicht vorveröffentlichten Patentanmeldung (vgl. DE-P 4238125/LeA 29445 vom 12.11.1992).

Man erhält die Hydroxyaryltriazolinone der allgemeinen Formel (V), wenn man Alkoxyaryltriazolinone der allgemeinen Formel (IX)

in welcher

Q, R¹, R², R³ und R⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben und

R für Alkyl (vorzugsweise für Methyl oder Ethyl) steht,

mit einem Entalkylierungsmittel, wie z.B. Bor(III)-bromid, in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Methylenchlorid, bei Temperaturen zwischen 0°C und 50°C umsetzt und auf übliche Weise aufarbeitet (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden Säurehalogenide sind durch die Formel (VI) allgemein definiert. In der Formel (VI) hat R¹⁰ vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für R¹⁰ angegeben wurde;

15 X² steht vorzugsweise für Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere für Chlor.

Die Ausgangsstoffe der Formel (VI) sind bekannte organische Synthesechemikalien.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (c) zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Halogenaryltriazolinone sind durch die Formel (VII) allgemein definiert. In der Formel (VII) haben Q, R¹, R², R³ und R⁴ vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für Q, R¹, R², R³ und R⁴ angegeben wurden;

X³ steht vorzugsweise für Fluor oder Chlor, insbesondere für Fluor.

Die Ausgangsstoffe der Formel (VII) sind noch nicht aus der Literatur bekannt; sie sind jedoch Gegenstand einer älteren, nicht vorveröffentlichten Patentanmeldung.

Man erhält die Halogenaryltriazolinone der allgemeinen Formel (VII), wenn man 5 Triazolinone der allgemeinen Formel (X)

$$\begin{array}{c}
Q \\
N = \begin{pmatrix}
R^1
\end{pmatrix}$$
(X)

in welcher

Q, R¹ und R² die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Halogenarenen der allgemeinen Formel (XI)

$$R^4$$
 R
 X^4
 X
 X
 X

10

in welcher

R³, R⁴ und R⁵ die oben angegebenen Bedeutungen haben und

X⁴ für Halogen, vorzugsweise für Fluor oder Chlor, insbesondere für Fluor steht,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Dimethylsulfoxid und in Gegenwart eines Säureakzeptors, wie z.B. Kaliumcarbonat, bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C umsetzt und auf übliche Weise aufarbeitet (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (c) weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden Hydroxyalkylphosphonsäureester sind durch die Formel (VIII) allgemein definiert. In der Formel (VIII) haben R¹¹ und R¹² vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für R¹¹ und R¹² angegeben wurden.

Die Ausgangsstoffe der Formel (VIII) sind bekannte organische Synthesechemikalien.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b) und (c) kommen die üblichen organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu 10 gehören insbesondere aliphatische, alicyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldimethyl- oder -diethylether; Ketone, 15 wie Aceton, Butanon oder Methyl-isobutyl-keton; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methyl-pyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester, Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid, Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder i-Propanol, Ethylen-20 glykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, deren Gemische mit Wasser oder reines Wasser.

Das erfindungsgemäße Verfahren (a) wird vorzugsweise in Gegenwart eines geeigneten Reaktionshilfsmittels durchgeführt. Als solche kommen für die Umsetzung mit den Säurehalogeniden der Formel (III) alle üblichen anorganischen oder organischen Basen infrage. Hierzu gehören beispielsweise Erdalkali- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Natriummethylat, Natriumethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniumhydroxid, Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat, Ammoniumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Ammoniumcarbonat sowie basische organische Stickstoff-

25

20

verbindungen, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylamilin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

Für die Umsetzung mit den Orthoestern der Formel (IV) werden als Reaktionshilfsmittel im allgemeinen saure Katalysatoren eingesetzt. Vorzugsweise kommen hierbei starke Protonensäuren, wie z.B. Salzsäure bzw. Hydrogenchlorid, Schwefelsäure, Methansulfonsäure, Benzolsulfonsäure und p-Toluolsulfonsäure in Betracht.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 10°C und 100°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (a) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck - im allgemeinen zwischen 0,1 bar und 10 bar - zu arbeiten.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) werden die jeweils benötigten Ausgangsstoffe im allgemeinen in angenähert äquimolaren Mengen eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, eine der beiden jeweils eingesetzten Komponenten in einem größeren Überschuß zu verwenden. Die Reaktionen werden im allgemeinen in einem geeigneten Verdünnungsmittel in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels durchgeführt, und das Reaktionsgemisch wird mehrere Stunden bei der jeweils erforderlichen Temperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren jeweils nach üblichen Methoden (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Die erfindungsgemäßen Verfahren (b) und (c) werden vorzugsweise in Gegenwart eines geeigneten Säureakzeptors durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen infrage. Hierzu gehören beispielsweise Erdalkali- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Natriummethylat, Natriumethylat, Kalium-tert-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniumhydroxid, Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat,

Ammoniumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Ammoniumcarbonat sowie basische organische Stickstoffverbindungen, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (b) und (c) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 100°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 10°C und 80°C.

Die erfindungsgemäßen Verfahren (b) und (c) werden im allgemeinen unter Normaldurchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck - im allgemeinen zwischen 0,1 bar und 10 bar - zu arbeiten.

Zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (b) und (c) werden die jeweils benötigten Ausgangsstoffe im allgemeinen in angenähert äquimolaren Mengen eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, eine der beiden jeweils eingesetzten Komponenten in einem größeren Überschuß zu verwenden. Die Reaktionen werden im allgemeinen in einem geeigneten Verdünnungsmittel in Gegenwart eines Säureakzeptors durchgeführt, und das Reaktionsgemisch wird mehrere Stunden bei der jeweils erforderlichen Temperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren jeweils nach üblichen Methoden (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als Defoliants, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden.

Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewandten Menge ab.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen 30 verwendet werden:

<u>Dikotyle Unkräuter der Gattungen:</u> Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea, Trifolium, Ranunculus, Taraxacum.

<u>Dikotyle Kulturen der Gattungen:</u> Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cucurbita.

- Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.
- Monokotyle Kulturen der Gattungen: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium.

 Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.
- Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und
 Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur
 Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-,
 Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfruchtund Hopfenanlagen, auf Zier- und Sportrasen und Weideflächen und zur selektiven
 Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) eignen sich insbesondere zur selektiven Bekämpfung von monokotylen und dikotylen Unkräutern in monokotylen und dikotylen Kulturen, wie z. Bsp. in Weizen und Gerste sowohl im Vorauflauf- als auch im Nachauflauf-Verfahren.

In gewissem Umfang zeigen die Verbindungen der Formel (I) auch fungizide Wirksamkeit, beispielsweise gegen pyricularia oryzae, phytophthora infestans und venturia inaequalis.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben

20

25

30

und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylarylpolyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

15 Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden zur Unkrautbekämpfung Verwendung finden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind.

Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide infrage, beispielsweise Anilide, wie z.B. Diflufenican und Propanil; Arylcarbonsäuren, wie z.B. Dichlorpicolinsäure, Dicamba und Picloram; Aryloxyalkansäuren, wie z.B. 2,4 D, 2,4 DB, 2,4 DP, Fluroxypyr, MCPA, MCPP und Triclopyr; Aryloxy-phenoxy-alkansäureester, wie z.B. Diclofop-methyl, Fenoxaprop-ethyl, Fluazifop-butyl, Haloxyfop-methyl und Quizalofop-ethyl; Azinone, wie z.B. Chloridazon und Norflurazon; Carbamate, wie z.B. Chlorpropham, Desmedipham, Phenmedipham und Propham; Chloracetanilide, wie z.B. Alachlor, Acetochlor, Butachlor, Metazachlor, Metolachlor, Pretilachlor und Propachlor; Dinitroaniline, wie z.B. Oryzalin, Pendimethalin und Trifluralin; Diphenylether, wie z.B. Acifluorfen, Bifenox, Fluoroglycofen, Fomesafen, Halosafen, Lactofen und Oxyfluorfen; Harnstoffe, wie z.B. Chlor-

toluron, Diuron, Fluometuron, Isoproturon, Linuron und Methabenzthiazuron; Hydroxylamine, wie z.B. Alloxydim, Clethodim, Cycloxydim, Sethoxydim und Tralkoxydim: Imidazolinone, wie z.B. Imazethapyr, Imazamethabenz, Imazapyr und Imazaquin; Nitrile, wie z.B. Bromoxynil, Dichlobenil und Ioxynil; Oxyacetamide, wie z.B. Mefenacet; Sulfonylharnstoffe, wie z.B. Amidosulfuron, Bensulfuron-methyl, Chlorimuron-ethyl, Chlorsulfuron, Cinosulfuron, Metsulfuronmethyl, Nicosulfuron, Primisulfuron, Pyrazosulfuron-ethyl, Thifensulfuron-methyl, Triasulfuron und Tribenuron-methyl; Thiolcarbamate, wie z.B. Butylate, Cycloate, Diallate, EPTC, Esprocarb, Molinate, Prosulfocarb, Thiobencarb und Triallate; Triazine, wie z.B. Atrazin, Cyanazin, Simazin, Simetryne, Terbutryne und Terbu-10 tylazin; Triazinone, wie z.B. Hexazinon, Metamitron und Metribuzin; Sonstige, wie z.B. Aminotriazol, Benfuresate, Bentazone, Cinmethylin, Clomazone, Clopyralid, Difenzoguat, Dithiopyr, Ethofumesate, Fluorochloridone, Glufosinate, Glyphosate, Isoxaben, Pyridate, Quinchlorac, Quinmerac, Sulphosate und 15 Tridiphane.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln ist möglich.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 10 g und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 50 g und 5 kg pro ha.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

Herstellungsbeispiele:

Beispiel 1

NH
$$C(CH_3)_3$$

NC O
 C_2H_5
 CF_3

(Verfahren (a))

5 3,15 g (0,01 Mol) 2-(2-Fluor-4-cyano-5-amino-phenyl)-4-ethyl-5-trifluormethyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on werden in 50 ml Acetonitril mit 1,01 g (0,01 Mol) Triethylamin vorgelegt und unter Rühren mit 1,21 g (0,01 Mol) Trimethylessigsäurechlorid versetzt, 5 Stunden bei Raumtemperatur (20°C) gerührt und eingeengt. Der Rückstand wird mit Wasser verrührt, abgesaugt und über eine Kieselgelsäure (Laufmittel: Cyclohexan/Essigsäure-ethylester 3:1) gereinigt.

Man erhält 1,7 g (43% der Theorie) 2-[2-Fluor-4-cyano-5-(tert.-butyl-carbonyl-amino)-phenyl]-4-ethyl-5-trifluormethyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on vom Schmelzpunkt 149°C.

Beispiel 2

15

$$\begin{array}{c|c}
 & \text{OC}_2H_5 \\
 & \text{CF}_3
\end{array}$$

(Verfahren (a))

3,15 g (0,01 Mol) 2-(2-Fluor-4-cyano-5-amino-phenyl)-4-ethyl-5-trifluormethyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on werden mit 0,01 g p-Toluolsulfonsäure in 20 ml



Orthoameisensäure-triethylester 20 Minuten bei Rückflußtemperatur gerührt. Die erkaltete Lösung wird eingeengt und aus wenig Isopropanol umkristallisiert.

Man erhält 2 g (54% der Theorie) 2-(2-Fluor-4-cyano-5-ethoxymethylenamino-phenyl)-4-ethyl-5-trifluormethyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on vom Schmelzpunkt 91°C.

Beispiel 3

(Verfahren (b))

2 g (0,007 Mol) 2-(2-Fluor-4-cyano-5-hydroxy-phenyl)-4-methyl-5-difluormethyl-10 2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on werden in 50 ml Acetonitril mit 0,23 g (0,0077 Mol) Natriumhydrid (80%ig in Paraffin) versetzt, 20 Minuten bei 20°C gerührt; anschließend werden 0,84 g (0,0077 Mol) Chlorameisensäure-ethylester zugegeben und 8 Stunden bei Raumtemperatur (20°C) gerührt. Nach dem Einengen wird mit Wasser verrührt, mit konzentrierter Salzsäure angesäuert, dreimal mit Dichlormethan extrahiert, die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Zur Reinigung chromatographiert man über Kieselgel (Laufmittel: Cyclohexan/Essigsäureethylester 1:1).

Man erhält 0,8 g (32% der Theorie) 2-[2-Fluor-4-cyano-5-(ethoxy-carbonyloxy)-phenyl]-4-methyl-5-difluormethyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on als Öl.

20 ¹H-NMR (CDCl₃): 3,50; 4,35-4,43; 7,55-7,58 ppm

Beispiel 4

$$\begin{array}{c|c} CH(CH_3)_2 \\ O & P(OC_2H_5)_2 \\ O & O \\ O & O$$

(Verfahren (c))

6,3 g (0,03 Mol) 1-Hydroxy-iso-butyl-phosphonsäurediethylester werden in 100 ml Acetonitril mit 0,9 g (0,03 Mol) Natriumhydrid (80%ig in Paraffin) versetzt und 20 Minuten bei 20°C gerührt. Nach Zugabe von 3,15 g (0,01 Mol) 2-(2,5-Difluor-4-cyanophenyl)-4-ethyl-5-trifluormethyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on werden 12 Stunden bei Raumtemperatur (20°C) gerührt. Die Mischung verrührt man mit Wasser, saugt das ausgefallene Produkt ab und kristallisiert aus Cyclohexan um.

Man erhält 3 g (59% der Theorie) 2-[2-Fluor-4-cyano-5-(1-diethoxyphosphoryl-iso-butoxy-phenyl]-4-ethyl-5-trifluormethyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on_vom_Schmelzpunkt 113°C.

Analog zu den Beispielen 1 bis 4 sowie entsprechend der allgemeinen Beschreibung der erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren können beispielsweise auch die in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen der Formel (I) hergestellt werden.

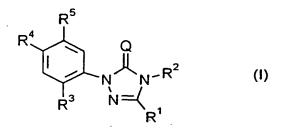


Tabelle 1: Beispiele für die Verbindungen der Formel (I)

	Bsp Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ř ⁵	Q	physikalische Eigenschaften
5	5	CF ₃	CH ₃	F	CN	NH-CO-C ₂ H ₅	0	Fp.: 132°C
	6	CF ₃	C ₂ H ₅	F	CN	$N \left[\begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \right]_{2}$	Ο	Fp.: 107°C (Zers.)
	7	CF ₃	CH ₃	F	CN	COCF ₃	O	Fp.: 123°C
	8	CF ₃	C_2H_5	F	CN	NH-COCF ₃	O	Fp.: 146°C
	9	CF ₃	CH ₃	F	CN	NH-COCH ₃	O	Fp.: 155°C
10	10	CF ₃	CH ₃	F	CN	NH-COCH(CH ₃) ₂	0	¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ): = 1,14; 2,67; 3,36; 7,81; 8,15; 10,27

	Bsp Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Q	physikalische Eigenschaften
	11	CF ₃	C ₂ H ₅	F	CN	NH-COCOC(CH ₃) ₃	O	Fp.: 176°C
	12	CF ₃	C_2H_5	F	CN	NH-CO-NH ₂	O	Fp.: >250°C
5	13	CF ₃	CH ₃	F	CN	CH ₃ COCF ₃	S	¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ): 3,36, 3,70
÷ .	14	CF ₃	CH ₃	F ·	CN	N(COCH ₃) ₂	Ο	¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ): 2,27, 3,38; 8,06, 8,38
	15	CF ₃	C_2H_5	F	CN	NH-COCH ₃	O	Fp.: 169°C
	16	CF ₃	C ₂ H ₅	F	CN	NH-COCH CI	O	¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ): 1,85-1,8, 3,90- 3,98, 8,93-8,9
	17	CF ₃	C_2H_5	F	CN	NH-COC(CH ₃) ₂ CH ₂ Cl	O	Fp.: 149°C
10	18	CF ₃	C_2H_5	F	CN	NH-COCH ₂ -Cl	O	Fp.: 121°C
	19	CF ₃	C ₂ H ₅	F	CN	N(COCH ₃) ₂	O	Fp.: 112°C (Zers.)
	20	CHF ₂	C ₂ H ₅	Cl	CN	NH-CO CI	S	
	21	CHF ₂	CH ₃	F	CN	NH-CO-NH ₂	О	
	22	CHF ₂	CH ₃	F	NO ₂	N(COCH ₃) ₂	0	
15	23	CF ₃	CH ₃	F	NO_2	NH-COC(CH ₃) ₃	O	

		Bsp Nr.	R ¹	R^2	\mathbb{R}^3	R ⁴	R ⁵	Q	physikalische Eigenschaften
		24	CHF ₂	CH ₃	F	CN	N=CH-OC ₂ H ₅	0	Fp.: 149°C
		25	CF ₃	C_2H_5	F	CN	CH₃	Ο	¹ H-NMR (CDCl ₃ ,
							N=Ć		δ): 1,95; 3,90-3,96;
							OC₂H₅		7,12-7,15
·	5	26	CF ₃	C_2H_5	F	CN	$N=C(OCH_3)_2$	О	Fp.: 139°C
		27	CF ₃	C_2H_5	F	CN	$N-CH-N(CH_3)_2$	O	
		28	CF ₃	CH ₃	Cl	CN	$N=C(OCH_3)_2$	О	
		29	CF ₃	CH ₃	F	CN	$N=C(OC_2H_5)_2$	S	
	-	30	CF ₃	C ₂ H ₅	F	NO_2	N=CH-OC ₂ H ₅	Ο	
	10	31	CHF ₂	CH ₃	F	CN	CH₃	S	
							N=Ć OC ₂ H ₅		
		32	CF ₃	C ₂ H ₅	F	CN	-OCOOC ₂ H ₅	0	¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ): 3,90-4,00, 4,35- 4,45, 7,58-7,60
		33	CF ₃	CH ₃	F	CN	-OCOOCH ₂ -CH ₂ -Cl	О	
		34	CHF ₂	CH ₃	Cl	CN	-OCOOC ₂ H ₅	Ο	
		35	CF ₃	CH ₃	F	NO ₂	-OCOO C ₂ H ₅	Ο	
	15	36	CF ₃	C_2H_5	F	CN	-OCOOC ₂ H ₅	S	
		37	CF ₃	C_2H_5	F	CN	$-OCH_2-PO(OC_2H_5)_2$	Ο	Fp.: 89°C

	Bsp Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	. R ⁵	Q	physikalische Eigenschaften
-	38	CF ₃	CH ₃	F	CN	-OCH ₂ -PO(OC ₂ H ₅) ₂	0	
	.39	CF ₃	CH ₃	F	CN	-OCH-PO(OC ₂ H ₅) ₂ CH ₃	0	
5	40	CHF ₂	CH ₃	F	CN	-OCH-PO(OC ₂ H ₅) ₂ CH ₃	O	
	41	CF ₃	C ₂ H ₅	F	CN	-OCH-PO(OC ₂ H ₅) ₂ CH ₃	0	Fp.: 90°C
	42	CF ₃	C_2H_5	F	CN	-OCH-PO(OC ₂ H ₅) ₂	O	
	43	CF ₃	C ₂ H ₅	F	CN	-OCH-PO(OC ₂ H ₅) ₂	0	
	44	CF ₃	C ₂ H ₅	F	CN	-OCH-PO(OC ₂ H ₅) ₂	0	а
10	45	CF ₃	C ₂ H ₅	F	CN	-OCH-PO(OC ₂ H ₅) ₂	0	
	46	CF ₃	CH ₃	F	CN	-NH-CO-C ₂ H ₅	O	
	47		C_2H_5		CN		O	Fp.: 155°C

•		Bsp Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Q	physikalische Eigenschaften
		48	CF ₃	C_2H_5	F	CN	NH-COOC ₂ H ₅	O	Fp.: 112°C
		49	CF ₃	C_2H_5	Ė	CN	NH-COCOOC ₂ H ₅	o	Fp.: 133°C
	5	50	CF ₃	C_2H_5	F	CN	NH-CHO	0	Fp.: 156°C
		51	CF ₃	CH ₃	F	NO ₂	NH-COCF ₃	o	
•		52	CHF ₂	CH ₃	Cl	CN	N(COCH ₃) ₂	0	
		53	CF ₃	CH ₃	F	CN	NH-CO	О	
			-2						20
		54	CF ₃	CH ₃	F	CN	-SCN	0	$n_{\rm D}^{20} = 1,5221$
1	0 .	55	CF ₃	CH ₃	F	CN	-SO ₂ Cl	О	Fp.: 205°C
		56	CF ₃	CH ₃	F	CN	-O-N=	0	Fp.: 53°C
		57	CF ₃	CH ₃	F	CN	$-O-N(C_2H_5)_2$	S	(amorph)
		58	CF ₃	CH ₃	F	CN	$-O-N(C_2H_5)_2$	O	Fp.: 78°C
		59	CF ₃	CH ₃	F	CN	-0-	S	¹ H-NMR (CDCl ₃ , d): 1,5-2,3; 3,70; 5,0; 5,85; 6,05; 7,75; 8,15
1	5	60	CF ₃	CH ₃	F	CN	-0-	O	Fp.: 66°C
		61	CF ₃	CH ₃	F	CN	-0	О	Fp.: 86°C

PCT/EP95/00466

	Bsp Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Q	physikalische Eigenschaften
·	62	CF ₃	CH ₃	F	CN	-0	S	¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ): 1,65; 2,0; 3,5; 3,70; 3,85; 4,75; 7,75; 8,2
	63	CF ₃	CH ₃	F	CN	-0	0	Fp.: 128°C
5	64	CF ₃	CH ₃	F	CN	-OCS-N(CH ₃) ₂	0	¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ): 3,40; 3,45; 3,50; 7,52-7,60 ppm;
	65	CF ₃	C ₂ H ₅	F	CN	—N=C, OCH³	Ο	¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ): 1,95; 3,87; 3,90- 3,98 ppm



Ausgangsstoffe der Formel (II):

Beispiel (II-1):

$$\begin{array}{c|c} NH_2 & O \\ \hline & N \\ \hline & N \\ \hline & CF_3 \\ \end{array}$$

9,54 g (0,03 Mol) 2-(2,5-Difluor-4-cyano-phenyl)-4-ethyl-5-trifluormethyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on werden in 150 ml Dimethylsulfoxid auf 120°C erwärmt und 20 Stunden Ammoniak-Gas eingeleitet. Die erkaltete Lösung wird auf Eiswasser gerührt, ausgefallenes Produkt abgesaugt, mit Wasser gewaschen und der Rückstand aus Isopropanol umkristallisiert.

Man erhält 5,8 g (61% der Theorie) 2-(2-Fluor-4-cyano-5-amino-phenyl)-4-ethyl-5trifluormethyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on vom Schmelzpunkt 193°C.

Ausgangsstoffe der Formel (V): Beispiel (V-1)

NC
$$OH$$
 O O C_2H_5 O CF_3

4,95 g (0,015 Mol) 2-(2-Fluor-4-cyano-5-methoxy-phenyl)-4-ethyl-5-trifluormethyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on werden in 200 ml Methylenchlorid bei 10°C vorgelegt und tropfenweise mit einer einmolaren Lösung von 45 g (0,045 Mol) Bor(III)-bromid in Methylenchlorid versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 12 Stunden bei 20°C gerührt und dann mit 100 ml Wasser versetzt. Nach zehnminütigem Rühren wird die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum sorgfältig abdestilliert.

Man erhält 3,1 g (65% der Theorie) 2-(2-Fluor-4-cyano-5-hydroxy-phenyl)-4-ethyl-5-trifluormethyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on vom Schmelzpunkt 195°C.



Beispiel (VII-1)

Zu 5,3 g (0,032 Mol) 4-Methyl-5-trifluormethyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on (vgl. z.B. US 3.780.052) und 5,5 g (0,032 Mol) 5-Chlor-2,4-difluorbenzonitril in 100 ml Dimethylsulfoxid gibt man bei Raumtemperatur 5,3 g (0,038 Mol) Kaliumcarbonat und erwärmt anschließend für 36 Stunden auf 100°C. Zur Aufarbeitung wird die abgekühlte Reaktionsmischung in Wasser gegeben, mit verdünnter Salzsäure auf pH 2 gebracht und mehrfach mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wird über Kieselgel (Laufmittel: Dichlormethan) chromatographiert.

Man erhält 1,8 g (18% der Theorie) 2-(2-Chlor-4-cyano-5-fluor-phenyl)-4-methyl-5-trifluormethyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazolin-3-on vom Schmelzpunkt 105°C.

Anwendungsbeispiele:

In den Anwendungsbeispielen wird die folgende Verbindung (A) als Vergleichssubstanz herangezogen:

NC
$$\downarrow$$
 O $CH_2C \equiv CH$ (A) CH_3

5 2-(4-Cyano-2,5-difluor-phenyl)-5-methyl-4-propargyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on (bekannt aus EP-A 370332).

BNSDOCID: <WO___9522532A1_l_>



Pre-emergence-Test

Lösungsmittel:

5 Gew.-Teile Aceton

Emulgator:

1 Gew.-Teil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man I Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät und nach 24 Stunden mit der Wirkstoffzubereitung begossen. Dabei hält man die Wassermenge pro Flächeneinheit zweckmäßigerweise konstant. Die Wirkstoffkonzentration in der Zubereitung spielt keine Rolle, entscheidend ist nur die Aufwandmenge des Wirkstoffs pro Flächeneinheit. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle. Es bedeuten:

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100 % = totale Vernichtung

Eine deutliche Überlegenheit in der Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik zeigen in Gerste-(0-10 %) und Weizenkulturen (0 %) in diesem Test z.B. die Verbindungen gemäß der Herstellungsbeispiele 4, 13, 17, 25, 26, 37 und 41 gegenüber Unkräutern wie Digitaria (80-95 %), Abutilon (100 %), Chenopodium (95-100 %), Galinsoga (70-100 %), Matricaria (60-100 %), Portulaca (70-100 %), Solanum (80-100 %) und Viola (80-100 %).

Patentansprüche

1. Neue substituierte Triazolinone der allgemeinen Formel (I)

in welcher

Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R¹ für Halogenalkyl steht,

R² für Wasserstoff, Amino, Cyano, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Halogenalkyl, Halogenalkenyl, Halogenalkinyl, Alkoxyalkyl, Alkylidenimino oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl steht,

R³ für Wasserstoff oder Halogen steht,

R⁴ für Cyano oder Nitro steht, und

R⁵ für Isocyano, Thiocyanato, Sulfo, Halogensulfonyl, Alkylaminooxy, Dialkylaminooxy, Alkylidenaminooxy, Cycloalkylidenaminooxy, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkenyloxy oder Heterocyclyloxy, oder für eine der nachstehenden über Stickstoff oder Sauerstoff gebundenen Gruppierungen steht

-NR $^6\text{R}^7$, -N=CR $^8\text{R}^9$, -O-CO-R 10 , -O-CS-R 10 , -O-CHR 11 - P(O)(OR 12)2 , wobei

für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl oder Alkinyl, oder für die Gruppierung -CO-R¹³ steht, worin

15

5

10



5			R ¹³	für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen oder Alkoxy substituiertes Alkyl oder Alkoxy, für Amino, Alkylamino oder Dialkylamino, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Aryl, Arylalkyl oder Heterocyclylalkyl steht,
			R ⁷	für die Gruppierung -(CO) _n -R ¹³ steht, worin
				R ¹³ die oben angegebene Bedeutung hat und
				n für die Zahlen 1 oder 2 steht,
			R ⁸	für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy steht,
10			R ⁹	für Alkoxy, Alkylamino oder Dialkylamino steht,
			R ¹⁰	für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, für Alkoxy, für Alkylamino, für Dialkylamino oder für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,
15		٠	R ¹¹	für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl oder Heterocyclyl steht, und
			R ¹²	für Alkyl steht.
	2.			tuierte Triazolinone der allgemeinen Formel (I) gemäß dadurch gekennzeichnet, daß
20		Q	für Sa	uerstoff oder Schwefel steht,
		R ¹	stoffat	radkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 6 Kohlen- comen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogen- n - insbesondere Fluor, Chlor, Brom oder Iod - steht,
25		R ²		asserstoff, Amino, Cyano, für geradkettiges oder verzweigtes mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, für jeweils geradkettiges oder



verzweigtes Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, für geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen - insbesondere Fluor, Chlor, Brom oder Iod -, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkenyl oder Halogenalkinyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 11 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen - insbesondere Fluor, Chlor, Brom oder Iod -, für geradkettiges oder verzweigtes Alkoxyalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen, für geradkettiges oder verzweigtes Alkylidenimino mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder für jeweils gegebenenfalls im Cycloalkylteil einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen insbesondere Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod - substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 8 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil steht,

- R³ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom oder Iod steht,
- R4 für Cyano oder Nitro steht, und
- für Isocyano, Thiocyanato, Sulfo, Halogensulfonyl, C₁-C₆-Alkylaminooxy, Di(C₁-C₄-alkyl)-aminooxy, C₁-C₆-Alkylidenaminooxy oder C₅-C₆-Cycloalkylidenaminooxy, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substitutiertes C₅-C₆-Cycloalkenyloxy, Perhydrofuranyloxy oder Perhydropyranyloxy, oder für eine der nachstehenden über Stickstoff oder Sauerstoff gebundenen Gruppierungen steht

-NR $^6R^7$, -N=CR $^8R^9$, -O-CO-R 10 , -O-CS-R 10 , -O-CHR 11 - P(O)(OR 12)2 , wobei

R⁶ für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Alkyl, Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils bis zu 6 Kohlenstoffatomen oder für die Gruppierung -CO-R¹³ steht, worin

10

15

20

25



	R ¹³	für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder C ₁ -C ₄ -Alkoxy substituiertes Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,
5		für Amino, für Alkylamino oder Dialkylamino mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylteilen, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes C ₃ -C ₆ -
		Cycloalkyl, C ₃ -C ₆ -Cycloalkyl-C ₁ -C ₄ -alkyl, Phenyl,
		Naphthyl, Phenyl-C ₁ -C ₄ -alkyl, Furyl, Thienyl oder
		Pyridyl steht, wobei jeweils als Substituenten in
10		Frage kommen:
		Halogen, Cyano, Nitro, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl
·		oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoff-
		atomen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halo-
15		genalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogen-
		alkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1
		bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder
•		verschiedenen Halogenatomen, jeweils geradkettiges
		oder verzweigtes Alkoxycarbonyl oder Alkoximino-
20 .		alkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den
		einzelnen Alkylteilen sowie gegebenenfalls einfach
		oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halo-
		gen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl
		oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen
25		und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl
		oder Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoff-
		atomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen
		Halogenatomen substituiertes Phenyl;
R	.7 für di	e Gruppierung -(CO) _n -R ¹³ steht, worin
30	R ¹³	die oben als bevorzugt angegebene Bedeutung hat und
	n	für die Zahlen 1 oder 2 steht,

5

10

15



- R⁸ für Wasserstoff oder für Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,
- R⁹ für Alkoxy, Alkylamino oder Dialkylamino, jeweils mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen steht,
- R¹⁰ für gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für Alkoxy, Alkylamino oder Dialkylamino mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen oder für gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht, wobei die oben unter R⁶ als bevorzugt angegebenen Phenylsubstituenten auch hier vorzugsweise in Frage kommen,
- R¹¹ für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Naphthyl, Furyl, Thienyl oder Pyridyl steht, wobei auch hier die oben unter R⁶ als bevorzugt angegebenen Phenylsubstituenten vorzugsweise in Frage kommen und
- R¹² für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht.
- Neue substituierte Triazolinone der allgemeinen Formel (I) gemäß
 Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
 - Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,
 - R¹ für geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen - insbesondere Fluor, Chlor, Brom oder Iod - steht,
 - R² für Wasserstoff, Amino, Cyano, für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 3 bis 4 Kohlenstoff-

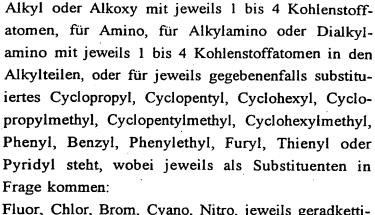


5		atomen, für geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen - insbesondere Fluor oder Chlor -, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkenyl oder Halogenalkinyl mit jeweils 3 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen - insbesondere Fluor oder Chlor -, für geradkettiges oder verzweigtes Alkoxyalkyl mit jeweils 1 bis 3
10		Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen, für geradkettiges oder verzweigtes Alkylidenimino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder für jeweils gegebenenfalls im Cycloalkylteil einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen - insbesondere Fluor oder Chlor - substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl
15		mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil und gegebenenfalls 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil steht,
	\mathbb{R}^3	für Wasserstoff, Fluor oder Chlor steht,

- R⁴ für Cyano oder Nitro steht, und
- R⁵ für Isocyano, Thiocyanato, Sulfo, Chlorsulfonyl, C₁-C₄-Alkylaminooxy, Di-(C₁-C₃-alkyl)-aminooxy, C₁-C₄-Alkyliden-aminooxy, C₅-C₆-Cycloalkylidenaminooxy, C₅-C₆-Cycloalkenyloxy, Tetrahydrofuranyloxy, Perhydro-pyranyloxy, oder für eine der nachstehenden über Stickstoff oder Sauerstoff gebundenen Gruppierungen steht
 - -NR⁶R⁷ , -N=CR⁸R⁹ , -O-CO-R¹⁰ , -O-CS-R¹⁰, -O-CHR¹¹-P(O)(OR¹²)₂ , wobei
 - R⁶ für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Fluor substituiertes
 Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder die Gruppierung CO-R¹³ steht, worin
 - R¹³ für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes

30

20



Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen - insbesondere Fluor- und/oder Chloratomen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkoxycarbonyl oder Alkoximinoalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen sowie gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl oder Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen -insbesondere Fluor- und/oder Chloratomen substituiertes Phenyl;

R⁷ für die Gruppierung -(CO)_n-R¹³ steht, worin

R¹³ die oben als insbesondere bevorzugt angegebene Bedeutung hat und

5

10

15

20

25

5

10

15

20



- n für die Zahlen 1 oder 2 steht,
- R⁸ für Wasserstoff oder für Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht,
- R⁹ für Alkoxy, Alkylamino oder Dialkylamino mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen steht,
- R¹⁰ für gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, für Alkoxy, Alkylamino oder Dialkylamino mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen oder für gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht, wobei die oben unter R⁶ als insbesondere bevorzugt angegebenen Phenylsubstituenten auch hier vorzugsweise in Frage kommen,
- R¹¹ für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Naphthyl, Furyl, Thienyl oder Pyridyl steht, wobei auch hier die oben unter R⁶ als besonders bevorzugt angegebenen Phenylsubstituenten vorzugsweise in Frage kommen und
- R¹² für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht.
 - 4. Verfahren zur Herstellung neuer substituierter Triazolinone der allgemeinen Formel (I)

in welcher



R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und Q die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben, dadurch gekennzeichnet, daß man

(a) Aminoaryltriazolinone der allgemeinen Formel (II)

$$R^{4} \longrightarrow Q$$

$$NHR^{6}$$

$$N \longrightarrow R^{2}$$

$$N \longrightarrow R^{1}$$

$$(II)$$

5 in welcher

 $Q,\,R^1,\,R^2,\,R^3,\,R^4$ und R^6 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Säurehalogeniden der allgemeinen Formel (III)

$$X^{1}$$
-(CO)_n- R^{13} (III)

in welcher

n und R¹³ die oben angegebene Bedeutung haben und

X¹ für Halogen steht,

oder mit Orthoestern der allgemeinen Formel (IV)

$$R^8$$
-C(OR⁹)₃ (IV)

in welcher

15 R⁸ und R⁹ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder daß man



(b) Hydroxyaryltriazolinone der allgemeinen Formel (V)

in welcher

Q, R¹, R², R³ und R⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Säurehalogeniden der allgemeinen Formel (VI)

$$X^2$$
-CO-R¹⁰ (VI)

in welcher

R¹⁰ die oben angegebene Bedeutung hat und

X² für Halogen steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder daß man

(c) Halogenaryltriazolinone der allgemeinen Formel (VII)

in welcher



Q, R¹, R², R³ und R⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben und

X³ für Halogen steht,

mit Hydroxyalkylphosphonsäureestern der allgemeinen Formel (VIII)

 $HO-CHR^{11}-P(O)(OR^{12})_2 \qquad (VIII)$

in welcher

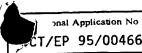
5

15

R¹¹ und R¹² die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

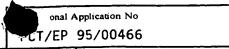
- 5 Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem substituierten Triazolinon der allgemeinen Formel (I) gemäß der Ansprüche 1 bis 5.
 - 6. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, daß man substituierte Triazolinone der allgemeinen Formel (I) gemäß der Ansprüche 1 bis 5 auf Pflanzen und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.
 - 7. Verwendung von substituierten Triazolinonen der allgemeinen Formel (I) gemäß der Ansprüche 1 bis 5 zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen.
- Verfahren zur Herstellung von herbiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man substituierte Triazolinone der allgemeinen Formel (I) gemäß der
 Ansprüche 1 bis 5 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Substanzen vermischt.



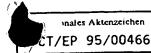
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07D249/20 C07F9/6518 C07F9/6558 C07D409/12 C07D405/12 A01N47/06 A01N43/653 A01N57/24 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 CO7D CO7F A01N Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Relevant to claim No. Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Category ° 1-8 EP-A-0 370 332 (BAYER AG) 30 May 1990 X cited in the application see the whole document 1-8 EP-A-0 597 360 (BAYER AG) 18 May 1994 P,X cited in the application see the whole document 1-8 EP-A-0 617 026 (BAYER AG) 28 September P,A see the whole document 1-8 EP-A-0 609 734 (BAYER AG) 10 August 1994 P,A see the whole document Patent family members are listed in annex. Further documents are listed in the continuation of box C. X Special categories of cited documents: T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone 'E' earlier document but published on or after the international filing date document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled citation or other special reason (as specified) document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of mailing of the international search report Date of the actual completion of the international search 16.06.95 8 June 1995 Authorized officer Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NI. - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Allard, M Fax: (+31-70) 340-3016

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTRATIONAL SEARCH REPORT



	<i></i>		
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-370332	30-05-90	DE-A- 38394 DE-D- 589073 JP-A- 21846 US-A- 50061	43 05-05-94 75 19-07-90
EP-A-597360	18-05-94	DE-A- 42381 BR-A- 93047 CA-A- 21027 CN-A- 10908 JP-A- 70765	02 17-05-94 50 13-05-94 47 17-08-94
EP-A-617026	28-09-94	DE-A- 43099 BR-A- 94013 CA-A- 21196 CN-A- 10927 JP-A- 63406	00 08-11-94 73 27-09-94 70 28-09-94
EP-A-609734	10-08-94	DE-A- 43033 BR-A- 94004 CA-A- 21147 CN-A- 10917 JP-A- 62937	32 23-08-94 46 06-08-94 38 07-09-94



A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDE IPK 6 C07D249/20 C07F9/6518 C0 C07D409/12 C07F9/6558 C07D405/12 A01N47/06 A01N43/653 A01N57/24 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) CO7D IPK 6 C07F A01N Recherchierte aber nicht zum Mindestprüstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegnsse) C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Betr. Anspruch Nr. Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile EP-A-0 370 332 (BAYER AG) 30.Mai 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument 1-8 EP-A-0 597 360 (BAYER AG) 18.Mai 1994 P,X in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument 1-8 EP-A-0 617 026 (BAYER AG) 28. September P,A siehe das ganze Dokument 1-8 EP-A-0 609 734 (BAYER AG) 10.August 1994 P,A siehe das ganze Dokument Siehe Anhang Patentfamilie Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu X Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist 'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden Anmeldedatum veröffentlicht worden ist Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweiselhast erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) Veröffentlichung von hesonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist ausgerung)
Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,
eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach
dem heanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentsamilie ist Absendedatum des internationalen Recherchenberichts Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 16.06.95 8.Juni 1995 Bevollmächtigter Bediensteter Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 Allard, M

Formblatt PCT/ISA/218 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATION

R RECHERCHENBERICHT

nales Aktenzeichen
PCT/EP 95/00466

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-370332	30-05-90	DE-A- 3839480 DE-D- 58907343 JP-A- 2184675 US-A- 5006148	31-05-90 05-05-94 19-07-90 09-04-91
EP-A-597360	18-05-94	DE-A- 4238125 BR-A- 9304702 CA-A- 2102750 CN-A- 1090847 JP-A- 7076578	19-05-94 17-05-94 13-05-94 17-08-94 20-03-95
EP-A-617026	28-09-94	DE-A- 4309966 BR-A- 9401300 CA-A- 2119673 CN-A- 1092770 JP-A- 6340639	29-09-94 08-11-94 27-09-94 28-09-94 13-12-94
EP-A-609734	10-08-94	DE-A- 4303376 BR-A- 9400432 CA-A- 2114746 CN-A- 1091738 JP-A- 6293744	11-08-94 23-08-94 06-08-94 07-09-94 21-10-94

THIS PAGE BLANK (USPTO)

6 . 37